

## アニリン - アミンクラスターイオンにおける分子間プロトン移動反応

(分子研・九大院理) ○井口佳哉、大橋和彦、本川芳樹、関谷博、西信之

Intracluster proton transfer in aniline-amine complex ions

IMS and Kyushu Univ. Y. Inokuchi, K. Ohashi, Y.

Honkawa, H. Sekiya, and N. Nishi

【はじめに】アニリンイオンに水やアルコール分子が溶媒和すると、溶媒分子のプロトン親和力(PA)の増大に伴って、水素結合した NH 基の伸縮振動数がより低くなる傾向がある。もしさらに PA が大きい溶媒分子をアニリンイオンに溶媒和させると、NH 基のプロトンが溶媒分子に強く引き付けられた結果、分子間プロトン移動が発生することが予想される。本研究では、(アニリン - アミン)<sup>+</sup>について赤外光解離スペクトルの測定と分子軌道計算を行った。これらの結果より、分子間プロトン移動反応の有無とその PA 依存性について考察した。

【実験】実験は、タンデム型質量分析計と OPO 赤外レーザを用いて行った [1]。アミン分子として、アンモニア、メチルアミン(MA)、ジメチルアミン(DMA)、トリメチルアミン(TMA)を使用した。構造最適化と理論スペクトルの計算は B3LYP/cc-pVDZ レベルで行った。

【結果・考察】図に(アニリン - X)<sup>+</sup>の赤外光解離スペクトル、計算で得られた最安定構造とその理論スペクトルを示した。溶媒分子の PA は下に行くほど大きい。水、エタノールでは、水素結合した NH 基の伸縮振動が 3105、2910 cm<sup>-1</sup> に明瞭に出現し、PA がより大きいエタノールの方がより低振動数となっている。アンモニアから TMA では、最安定構造の理論スペクトルが実測の結果をよく再現している。アンモニア、MA では非プロトン移動型構造をしていることがわかる。3400 cm<sup>-1</sup> 付近のシャープなバンドはアニリンイオンのフリーNH の伸縮振動である。DMA ではこのフリーNH の伸縮振動が MA に比べ 100 cm<sup>-1</sup> 程度レッドシフトしている。計算ではプロトン移動型と非プロトン移動型の両方が安定であるが、この大きなレッドシフトを示すのはプロトン移動型のみである。よって、DMA コンプレックスの構造はプロトン移動型で、3327 cm<sup>-1</sup> のバンドをアニリノラジカル(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH)のフリーNH の伸縮振動と帰属した。TMA コンプレックスもやはりプロトン移動型構造であろう。アミンの一連の系列では、PA が増大して DMA 以上になるとアニリンイオンとの間に分子間プロトン移動が発生することが明らかとなった。

[1] Kosugi et al., J. Chem. Phys. **114**, 4805 (2001).

